

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-289644

(43) 公開日 平成6年(1994)10月18日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08
9/087

G 0 3 G 9/ 08 3 6 5
3 2 1

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-78349

(22) 出願日 平成5年(1993)4月5日

(71) 出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72) 発明者 中山 幸治

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所化成成品工場内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54) 【発明の名称】 電子写真用トナー

(57) 【要約】

【目的】 生分解可能で自然環境に悪影響を及ぼすことなく、かつトナーとしての諸特性を満足できるのはもちろん、特に複写機の消費電力を低減できる電子写真用トナーを提供することを目的とする。

【構成】 本発明の電子写真用トナーは、少なくとも結着樹脂が植物系ワックスと、生分解性樹脂とを含有し、前記植物系ワックスが、前記結着樹脂中に5重量%以上50重量%以下添加されていることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂が植物系ワックスと、生分解性樹脂とを含有し、前記植物系ワックスが、前記結着樹脂中に5重量%以上50重量%以下添加されていることを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項2】 前記植物系ワックスの溶融開始温度が80℃以下であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

【請求項3】 前記植物系ワックス中のろうエステル成分が93重量%以上であることを特徴とする請求項1記載の電子写真用トナー。

結着樹脂（ただしワックスを2～3重量%含有する場合がある）

着色剤、磁性体など
荷電制御剤

【0004】 上記組成から判るように、結着樹脂はトナーの大部分を占めている。そのため結着樹脂の物性が、トナーの物性に大きく影響する。つまり、結着樹脂の物性を制御することにより、トナーの物性を制御することができる。従来結着樹脂の大部分をなす樹脂としては、

スチレン-アクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、オレフィン系樹脂等が使用されている。【0005】 結着樹脂にはワックスが含有されていることが多い。このワックスは、オフセット防止、および着色剤の分散性を向上させるため含有されており、最も一般的に使用されているワックスは合成炭化水素系ワックスや石油から精製されるワックスである。この例としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、パラフィン、マイクロクリスタリン等を挙げることができる。ワックスの溶融開始温度とトナーの溶融開始温度とは、加成性が成り立つため、ワックスの溶融開始温度は低いほど、トナーの定着温度を下げる可以降低。一般的な合成炭化水素系や、石油系ワックスの溶融開始温度は、約100℃～150℃である。

【0006】 着色剤に関しては、通常の白黒複写用にはカーボンブラックの微粒子が使用されている。その他には、荷電制御をかねて、ニグロシン、またはスピリットブラックを使用する場合もある。

【0007】 荷電制御剤はトナーの電荷を制御するために含有されており、(+)トナー用と、(-)トナー用とに大別することができる。(+)トナー用には、電子供与性を有する染料が主として使用されている。例えば、アジン化合物、ナフテン酸、四級アンモニウム塩、アルキルアミド等を例示することができる。(-)トナー用には電子授与性を有する有機錯体が好ましく、アゾ金属錯体等を例示できる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 昨今、地球環境保護の問題が叫ばれており、廃棄物に対する安全性が問題とな

* 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真用トナーに関するものであり、特に熱ロール定着用電子写真用トナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より広く使用されている熱ロール定着用電子写真用トナーは、結着樹脂、ワックス、着色剤、荷電制御剤等から構成されている。従来最も一般的に使用されているトナーの組成を以下に示す。

【0003】

45～96 重量%

5～50 重量%

1～5 重量%

ってきている。特にプラスチック廃棄物問題を解決するため、イタリアでは、1987年以降、非分解性のショッピングバック1枚につき100リラの課税を実施している。さらに1991年以降は、ショッピングバックおよびボトルは生分解性を有する材料で製造しなければならないとした法律が公布されている。他の欧州諸国やアメリカ各州では、プラスチックの使用規制や分解性高分子への転換に関する法案が検討されている。

【0009】 そうした中で、生分解性樹脂の開発が盛んに行われており、医用材料に関してはかなり実用化例がある。また、農業分野でもマルチファイルや除放性農薬、肥料、園芸資材等実用化されている。レジャー分野では釣り糸、釣り用品、ゴルフティ等を例示できる。さらに、日用品包装材料など一部生活用品の容器等に実用化されている。

【0010】 当然のことながら、印刷物を廃棄する際、または電子写真プロセスで出る廃トナーの処理等についても問題となっており、廃棄上問題のないトナーが求められている。また、環境保護と並んで、エネルギー保護という観点からも複写機の消費電力を低減できるトナーが求められている。

【0011】 つまり、上記の昨今の背景からして電子写真用トナーには、

①燃焼時に有毒ガスを発生することがなく、

②埋め立てられたり、自然環境に散逸された場合、最終的に分解されて蓄積することがなく、

③分別回収された場合、コンポスト処理およびモノマール処理が容易であり、

④複写機の消費電力を低減できる、つまり低温で定着可能である、

というような特性が求められている。しかしながら、前述の従来技術により得られるトナーでは、これらの品質要求を同時に満足するものがなかった。

【0012】

【発明の目的】 本発明は上記事情に鑑みてなされたもの

であり、生分解可能で自然環境に悪影響を及ぼすことがなく、かつトナーとしての諸特性を満足できるのはもちろん、特に複写機の消費電力を低減できる電子写真用トナーを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の電子写真用トナーは、結着樹脂が植物系ワックスと、生分解性樹脂とを少なくとも含有し、前記植物系ワックスを、前記結着樹脂中に5重量%以上50重量%以下添加することにより前記目的を達成した。さらに、本発明の電子写真用トナーは、上記植物系ワックスとして、熔融開始温度が80℃以下である植物系ワックスを使用することにより前記目的を達成した。

【0014】前記のトナーに必要な特性①から③を満たすには、トナーの主成分である結着樹脂の材料に生分解可能な樹脂を使用すればよいということは容易に考えられる。

【0015】そこで本発明者らは、まず生分解性樹脂についての研究を行った。生分解性に及ぼす因子としては、主鎖に脂肪酸エステル結合、グルコシド結合、エーテル結合、およびペプチド結合を有するものが微生物分解を受け易いことから、生分解性樹脂として使用できる樹脂を以下に示す通り選択し、①から④に大別した。

【0016】①微生物生産のポリエステル

この例としては、β-ヒドロキシ酪酸、およびβ-ヒドロキシ吉草酸（ICI社製）を挙げることができる。これらのポリエステルは、農産物原料を出発物質として、土壌菌の一種である水素細菌（*Alcaligenes eutrophus*）で糖発酵させることにより得られる。

【0017】②植物や動物由来の天然高分子材料

この例としては、以下に示す高分子材料を例示することができる。

- ・熱可塑性澱ぶん
- ・セルロース・キトサン系高分子材料
- ・プルラン・キトサン系高分子材料
- ・アラビノガラクトン

【0018】③生分解可能な合成高分子材料

この高分子材料はさらに1)から4)に大別することができる。

1) 低分子量の脂肪酸ポリエステル、およびコポリエステル

この例としては、ポリε-カプロラクトン、ポリε-メチルーδ-バレロラクトン、およびポリエチレンアジベート等を挙げることができる。これらの高分子材料は、以下に示す方法により合成することができる。

- ・ジオールとジカルボン酸との脱水縮合反応
- ・環状エステル（ラクトン）の高温無触媒重合
- ・低分子量のアルキレンジグリコール存在下での重合
- ・酵素を用いる開環重合等

【0019】2) 高分子量の脂肪酸ポリエステル、およ

びコポリエステル

この例としては、ポリグリコリド、ポリラクチド類、コポリ（グリコリド/ラクチド）、ポリε-カプロラクトン等を挙げることができる。これらの高分子材料は、環状ジエステル（グリコリド、ラクチド）やラクトン類を、有機金属系触媒（例えば、アルミニウム、亜鉛、スズ等を含む有機触媒）を用いて開環重合することにより得られる。

【0020】3) コポリエステルエーテル

この高分子材料は、以下に示す方法により合成することができる。

- ・環状エステルエーテルの開環重合
- ・環状エーテルと、環状エステルとの開環重合
- ・ポリエーテルオリゴマーによる環状エステルの開環重合

・テレケリックオリゴマー間の開環重合

【0021】4) コポリエステルアミド

この高分子材料は、以下に示す方法により合成することができる。

- ・環状エステルアミドの開環重合と、共重合
- ・環状エステルと、環状アミドとの共重合
- ・アミノアルコールとジカルボン酸、または両末端にカルボキシル基を有するポリエステルオリゴマーとジアミンとの縮重合
- ・ポリエステルと、ナイロンとの高分子間反応

【0022】④上記高分子材料の混合物、または複合化合物

【0023】本発明の電子写真用トナーの生分解性樹脂として好ましい樹脂を上記のように選択、大別した後、従来のトナーに含有されている結着樹脂中の樹脂を、これらの生分解性樹脂で置き換えてトナーを形成した。得られたトナーは、粉碎性が悪く、所望の粒径を得ることができず、トナーとして使用できるものではなかった。さらに、定着性に乏しく実用に耐え得るものではなかった。

【0024】そこで、本発明者らは生分解樹脂を用いたトナーの定着性、および粉碎性を改良すべく、研究を行った。その結果、従来結着樹脂に含有されていた合成炭化水素系や石油系ワックスを植物系ワックスに代えることにより、粉碎性を改善できることを見いだした。

【0025】つぎに、結着樹脂に含有される植物系ワックスの好ましい量を求めるべく実験を行った。その結果、結着樹脂中に植物系ワックスが5重量%以上50重量%以下の範囲で含有されているトナーは、実用化可能であるということが判った。植物系ワックスの含有量が5重量%未満であると、微粉化のための粉碎性が得られなかった。また、50重量%より多いと、ワックスと生分解性樹脂との相溶性に問題が生じ、両者が不均一に混在してしまう。その結果、トナーの帯電特性が低下したり、保存安定性に問題が生じた。

【0026】さらに、使用するワックスの溶融開始温度は、低いほど好ましい。ワックスの溶融開始温度が低いほど、トナーの定着温度を下げるができるからである。具体的には、従来の溶融開始温度（約100℃）より低い、80℃以下の溶融開始温度を有する植物系ワックスが好ましい。しかしながら、必要以上に溶融開始温度を低くすると、例えば室温以下であると、常時ワックスが溶融状態となるので、保存安定上好ましくない。このため室温より高い温度、たとえば40℃以上が好ましい。したがって、本発明の電子写真用トナーに使用される植物系ワックスの溶融開始温度は、トナーの溶融開始温度を下げることができ、かつ保存安定上好ましい温度、すなわち40℃以上80℃以下に設定されていることが好ましい。

【0027】そのような溶融開始温度を有する植物系ワックスとしては、ライスワックス、水添ホホバ油ワックス、木ロウ、キャンドリラワックス、カルナウバワックス等を例示することができる。また、これらの天然植物系ワックスが、不純物を含有しているため溶融開始温度が80℃以上と高くなっている場合、精製の度合を調整することによって80℃以下にすることもできる。

【0028】さらに、植物系ワックスのろうエステル成分が93%重量以上であると、溶融開始温度が80℃以下になるということも実験により判った。

【0029】本発明の電子写真用トナーは、上記結着樹脂と植物系ワックスとの他に、着色剤、電荷制御剤、および必要に応じて添加されるその他の添加物から構成されている。

【0030】着色剤としては、従来使用されている材料を使用することが可能である。例えば、カーボンブラック、モノアゾ系赤色顔料、ジスアゾ系黄色顔料、キナクリドン系マゼンタ顔料、アントラキノン染料等を例示することができる。

【0031】電荷制御剤としては、やはり従来使用されている電荷制御剤が使用できる。その例として、ニグロシン系染料、四級アンモニウム塩、モノアゾ系の金属錯体塩染料等を挙げることができる。

【0032】その他必要に応じて添加される添加物としては流動化剤を例示できる。この流動化剤も、従来の材料と同様に、樹脂微粒子、疎水性シリカ、コロイダルシリカ等を例示することができる。

・結着樹脂

・ヒドロキシ吉草酸/ヒドロキシ酪酸共重合体 100部
(モノマー組成: 20:80)

・ライスワックス 6部

・カーボンブラック 6.5部

(三菱化成工業社製、商品名: MA-100)

・電荷制御剤 2部

(Hoechst社製、商品名: NX VP434)

【0040】ヒドロキシ吉草酸/ヒドロキシ酪酸共重合体と、ライスワックスとが混合された樹脂を結着樹脂と

*【0033】これら着色剤、電荷制御剤、およびその他必要に応じて添加される添加物のトナー中の含有量は非常に少ないが、廃棄後のことを考慮して、生分解性を有するものを使用することが好ましい。

【0034】なお、本発明者らは植物系ワックスが好ましいことから、動物系ワックスも使用できるのではないかと考え実験を行った。動物系ワックスを使用したトナーは、用紙に対する定着性に乏しく、実用化は困難であった。

【0035】上記材料からなる本発明の電子写真用トナーは、従来と同様に、上記原料を所望の配合に混合し、溶融混練した後、冷却し、固化後粉砕分級することにより得ることができる。

【0036】また、本発明で使用している溶融開始温度は、以下に示す条件におけるブランジャーの降下開始温度を意味する。

測定機: 島津製作所製 高化式フローテスター CF-500

測定条件: ブランジャー 1 cm²

ダイの直径 1 mm

ダイの長さ 1 mm

荷重 20 KgF

予熱温度 50~80℃

予熱時間 300 sec

昇温速度 6℃/min

【0037】

【作用】本発明の電子写真用トナーは、結着樹脂が植物系ワックスと、生分解性樹脂とを少なくとも含有し、前記植物系ワックスが、前記結着樹脂中に5重量%以上50重量%以下添加されている。トナーの大部分を構成する結着樹脂が生分解可能であるため、本発明の電子写真用トナーは、生分解可能である。さらに、上記植物系ワックスが、結着樹脂中に5重量%以上50重量%以下添加されているので優れた粉砕性を有し、所望の粒径を有するトナーを得ることができる。

【0038】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明をより詳しく説明する。なお、実施例において「部」とは「重量部」を示すものとする。

【0039】(実施例1) まず、以下に示す組成からなるトナー粒子を得た。

*

して用いた。この結着樹脂中に含まれているライスワックスの割合は、5.66重量%である。なお、ライスワックスの溶融開始温度は71.1℃であった。

【0041】上記組成からなる原料をスーパーミキサーで混合し、溶融混練後、粉砕分級して平均粒子径が11μmである負帯電性のトナー粒子を得た。なお、粉砕分級処理工程では、何等問題が生じることなく粉砕分級することができた。

*【0042】次に得られたトナー粒子と、このトナー粒子100部に対して0.3部の疎水性シリカ（日本アエロジル社製、商品名：R-972）をヘンシェルミキサーに入れ、攪拌により上記シリカをトナー粒子に付着させ、本実施例の電子写真用トナーを得た。

【0043】（実施例2）トナー粒子の組成を以下の通り変えた以外は、実施例1と同様の操作を行った。

*

・結着樹脂	
・ヒドロキシ吉草酸/ヒドロキシ酪酸共重合体 (モノマー組成：20：80)	100部
・ライスワックス	10部
・カーボンブラック (三菱化成工業社製、商品名：MA-100)	6.5部
・帯電制御剤 (Hoechst社製、商品名：NX VP434)	2部

【0044】この結着樹脂中に含まれているライスワックスの割合は、9.09重量%である。なお、粉砕処理工程では、何等問題が生じることなく粉砕分級することができた。

※【0045】（実施例3）トナー粒子の組成を以下の通り変えた以外は、実施例1と同様の操作を行った。

・結着樹脂	
・ヒドロキシ吉草酸/ヒドロキシ酪酸共重合体 (モノマー組成：20：80)	100部
・ライスワックス	15部
・カーボンブラック (三菱化成工業社製、商品名：MA-100)	6.5部
・帯電制御剤 (Hoechst社製、商品名：NX VP434)	2部

【0046】この結着樹脂中に含まれているライスワックスの割合は、13.04重量%である。なお、粉砕処理工程では、何等問題が生じることなく粉砕分級することができた。

★

・結着樹脂	
・ヒドロキシ吉草酸/ヒドロキシ酪酸共重合体 (モノマー組成：20：80)	100部
・カーボンブラック (三菱化成工業社製、商品名：MA-100)	6.5部
・帯電制御剤 (Hoechst社製、商品名：NX VP434)	2部

【0048】この結着樹脂中に含まれているライスワックスの割合は、0.00重量%である。上記組成からなるトナーは、製造時の粉砕性が悪く、生産性に非常に問題があった。

※【0049】（比較例2）トナー粒子の組成を以下の通り変えた以外は、実施例1と同様の操作を行った。

・結着樹脂	
・ヒドロキシ吉草酸/ヒドロキシ酪酸共重合体 (モノマー組成：20：80)	100部
・ライスワックス	5部
・カーボンブラック (三菱化成工業社製、商品名：MA-100)	6.5部
・帯電制御剤 (Hoechst社製、商品名：NX VP434)	2部

【0050】この結着樹脂中に含まれているライスワックスの割合は、4.76重量%である。

【0051】(比較例3) トナー粒子の組成を以下の通り変えた(ライスワックス6部混入する代わりに、通常使用している合成炭化水素系ワックスであるポリプロピ*

*レンを3部混入した) 以外は、実施例1と同様の操作を行った。

- ・結着樹脂
 - ・ヒドロキシ吉草酸/ヒドロキシ酪酸共重合体 100部
(モノマー組成: 20:80)
 - ・カーボンブラック 6.5部
(三菱化成工業社製、商品名: MA-100)
 - ・帯電制御剤 2部
(Hoechst社製、商品名: NX VP434)
 - ・ポリプロピレン 3部
(三洋化成工業社製、商品名: ビスコール330P)

【0052】この結着樹脂中に含まれているライスワックスの割合は、0.00重量%である。

【0053】ついで、複写機(シャープ社製、商品名: SF9800)に、実施例1から3、および比較例1から3で得られた電子写真用トナーを充填してコピーすることにより、得られたトナーの定着性を検討した。その結果、実施例1、2、3で得られたトナーの定着性は良好であった。しかし、比較例1で得られたトナーは全く定着しなかった。比較例2で得られたトナーにより現像された用紙は、定着された画像を擦るとトナーが取れる状態であり、定着性は非常に悪かった。比較例3で得られたトナーの定着性も満足のいくものではなかった。

【0054】さらに、生分解性を調べるため、得られたトナーを厚さ約50 μ mのフィルム状に熔融成形し、25 $^{\circ}$ Cの土壤中に10週間放置した。その結果、実施例1、2、および3で得られたトナーからなるフィルムは殆ど形状が消失していた。しかし、比較例1、2、および3で得られたトナーからなるフィルムは形状がそのま

ま残っていた。

【0055】これらの実験結果から、結着樹脂中に含有される植物系ワックス、つまりライスワックスは、5重量%以上の範囲が好ましいことが判った。

【0056】本実施例の電子写真用トナーは、結着樹脂としてライスワックスと、ヒドロキシ吉草酸/ヒドロキシ酪酸共重合体とを含有している。トナーの主成分である結着樹脂が生分解可能であるので、本実施例の電子写真用トナーは、自然環境に悪影響を及ぼすことがなかった。さらに、結着樹脂中にライスワックスが5重量%以

上含有されているので、トナーを粉砕する際、所望の粒径に粉砕することができた。また、植物系ワックスとして、71.1 $^{\circ}$ Cという低い熔融開始温度を有するライスワックスを使用しているため、結着樹脂の熔融開始温度を下ることができた。したがって、本実施例の電子写真用トナーは、トナーとしての諸特性を満足できるのももちろん、定着温度が低く、特に複写機の消費電力を低減できた。

【0057】

【発明の効果】本発明にかかる電子写真用トナーは、少なくとも結着樹脂が植物系ワックスと、生分解性樹脂とを含有している。このトナーの大部分を占める結着樹脂は、生分解可能である。したがって、本発明の電子写真用トナーは生分解可能であり、自然環境に悪影響を及ぼすことがない。

【0058】本発明にかかる電子写真用トナーは、少なくとも結着樹脂が植物系ワックスと、生分解性樹脂とを含有し、前記植物系ワックスが前記結着樹脂中に5重量%以上50重量%以下添加されているので、優れた粉砕性を有する。したがって、本発明の電子写真用トナーは、所望の粒径を有することができ、実用に耐え得る。

【0059】本発明にかかる電子写真用トナーには、熔融開始温度が80 $^{\circ}$ C以下である植物系ワックスが添加されているので、従来のトナーと比較して、トナーの熔融開始温度が低い。したがって、本発明の電子写真用トナーを使用すれば、複写機の定着装置の温度を低温に維持することができるので、複写機の消費電力を低減することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成5年6月30日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】結着樹脂にはワックスが含有されているこ

とが多い。このワックスは、オフセット防止、および着色剤の分散性を向上させるため含有されており、最も一般的に使用されているワックスは合成炭化水素系ワックスや石油から精製されるワックスである。この例としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、パラフィン、マイクロクリスタリン等を挙げることができる。ワックスの熔融開始温度とトナーの熔融開始温度とは、加成性が成

り立つため、ワックスの溶融開始温度は低いほど、トナーの定着温度を下げることができる。一般的な合成炭化水素系や、石油系ワックスの溶融開始温度は、約100℃～150℃である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】そのような溶融開始温度を有する植物系ワックスとしては、ライスワックス、水添ホホバ油ワックス、木ロウ、キャンデリラワックス、カルナウバワックス等を例示することができる。また、これらの天然植物系ワックスが、不純物を含有しているため溶融開始温度が80℃以上と高くなっている場合、精製の度合を調整することによって80℃以下にすることもできる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)